

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



54445 051402

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/089864 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 67/03,  
69/52, 67/54, C08G 63/181, 63/183, 63/189, B01D 47/12,  
47/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003691

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. April 2004 (07.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 16 466.9 9. April 2003 (09.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECKMANN, Man-  
fred [DE/DE]; Mosbacher Str. 73, 68259 Mannheim  
(DE). HÖLEMANN, Karl [DE/DE]; Sentastr. 37, 68199  
Mannheim (DE). LÖNING, Jan-Martin [DE/DE]; Wen-  
jenstr. 33, 67251 Freinsheim (DE). HEITZ, Thomas  
[DE/DE]; Lessingstrasse 15, 67125 Dannstadt-Schauem-  
heim (DE).

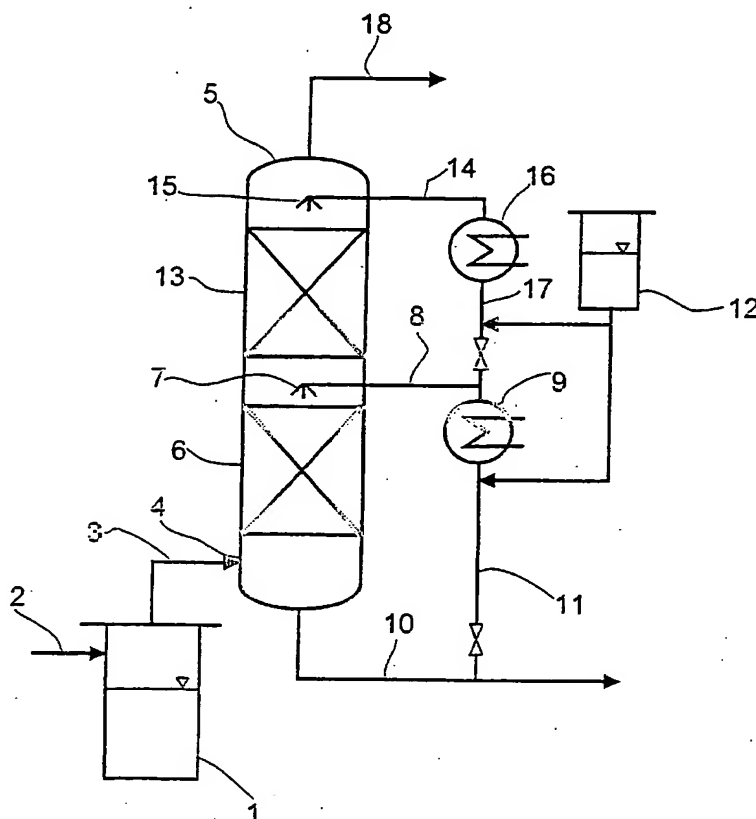
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COOLING AND PURIFICATION OF GAS STREAMS

(54) Bezeichnung: KÜHLUNG UND REINIGUNG VON GASSTRÖMEN



(57) Abstract: Disclosed is a method for purifying and cooling a dialkyl ester A) of a gas stream containing aromatic dicarboxylic acid. Said method is characterized in that the gas stream is treated with an aliphatic dihydroxy compound B) above the melting point of the dialkyl ester A) in a first stage while the gas stream is treated with an aliphatic dihydroxy compound B) above the melting point of the dihydroxy compound B) in at least one second stage.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters A) einer aromatischen Dicarbonsäure enthaltenden Gasstromes, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung B) behandelt.

WO 2004/089864 A1

SC H



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

11/pet  
Kühlung und Reinigung von Gasströmen

JC20 Rec'd PCT/PTO 03 OCT 2005

### Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters A) einer aromatischen Carbonsäure enthaltenden Gasstromes.

Aromatische Dialkylester sind technisch bedeutende Ausgangsstoffe, beispielsweise zur Herstellung von Polyestern jeglicher Art.

10

Insbesondere Dimethylterephthalat (DMT) ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung verschiedener, technisch bedeutsamer Polyester wie z.B. Polyethylterephthalat (PET) und Polybutylterephthalat (PBT). DMT wird hierzu in geschmolzener Form mit den entsprechenden Alkoholen Ethylenglykol und 1,4-Butandiol katalytisch umgesetzt und die so gewonnenen monomeren Zwischenstufen anschließend durch Polykondensation in die Polyester überführt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000).

15

- 20 Diese Dialkylester hydrolysieren bei Wasserkontakt sehr schnell, es bildet sich (Gleichgewichtsreaktion) die entsprechende Säure, die die Produktqualität des Polyesters negativ beeinflusst. Die Lagerung von DMT erfolgt in der Regel in geschmolzener Form bei Temperaturen von 165°C – 170°C in inerter Atmosphäre (Stickstoff), damit eine Oxidation oder Hydrolyse des DMT verhindert wird und die Dosierung bei der Umesterung erleichtert wird. Aus der Tanklagerung werden bei kontinuierlicher Stickstoffnachspeisung somit DMT-beladene, heiße Gasströme freigesetzt.

25

Diese Gasströme entstehen im weiteren Polykondensationsprozess auch als Abgasströme aus den Polykondensationsreaktoren und Veresterungsstufen sowie Vorkondensationsstufen.

30

DMT neigt bei der Abkühlung zur Desublimation aus der Gasphase. Dieses kann zur Bildung von festen DMT-Partikeln führen, die die Reinigung und Kühlung DMT-beladener Gasströme erheblich erschweren. Werden die festen DMT-Partikel nicht abgeschieden, können die zulässigen Emissionsgrenzwerte bezüglich DMT überschritten werden.

35

Aus der Literatur sind verschiedene Verfahren bekannt, die die Abscheidung von DMT aus Gasströmen durch Kontakt mit einer Flüssigkeit beschreiben.

- 40 In DD-A 160829 wird die Gaswäsche von DMT-haltigen Gasströmen aus einem PBT-Reaktor mit 1,4-Butandiol beschrieben. DMT wird hier durch das leichtsiedende Reak-

tionsnebenprodukt Methanol ausgestrippt, das destillativ abgetrennt wird. In einer Absorptionskolonne wird DMT durch 1,4-Butandiol als Schleppmittel mit einer Zulauftemperatur von 100 – 150°C vom Methanol-Trägergasstrom abgetrennt und in die Reaktionszone zurückgeführt. Eine gleichzeitige Gaskühlung wird nicht beschrieben.

5

Die Entfernung von DMT-Dämpfen und DMT-Partikel aus einer Tanklagerung von geschmolzenem DMT mit Hilfe von Wasser in einer Gleichstromapparatur wird in US 5749944 beschrieben. In einem einbautenlosen Apparat wird DMT durch Verdünnung von Wasser mit 10 – 32°C abgeschieden sowie der Trägergasstrom gleichzeitig abgekühlt. Als vorteilhaft wird hierbei der Verzicht auf niedrigsiedende organische Lösungsmittel (z.B. Methanol) beschrieben, so dass über den Reingasstrom keine zusätzlichen Emissionen des Waschmittels auftreten. Nachteilig erweist sich, dass durch die starke Abkühlung am Apparateausgang ein nebelndes Gas-Flüssig-Gemisch mit festen DMT-Partikeln austritt, das eine weitere Trenneinheit zur Abscheidung der DMT-Partikel erforderlich macht. Durch den Kontakt mit Wasser besteht keine Rückfuhrmöglichkeit von DMT in den Syntheseprozess. Der Abwasserstrom muss der Entsorgung zugeführt werden. Zudem ist eine besondere Schutzeinrichtung erforderlich, die eine Rückströmung des Wassers über die Rohgasleitung in die DMT-Lagerung verhindert.

10

15

20

25

In DD-A 145540 wird die Abscheidung und Rückgewinnung von DMT bei der PET-Herstellung in einem mit Glykolverschluss versehenen DMT-Sublimatabscheider beansprucht. Die DMT beladenen Gasströme entstammen dem Zwischenlagern bzw. Aufschmelzen von DMT. Im Sublimatabscheider wird in der mittleren von 3 Kammern das DMT-haltige Gas mit Frischglykol mit einer Temperatur von 70 – 120°C im Gleichstrom geführt und durch Überdruck mit Inertgas über einen Glykolverschluss (20 – 160°C) hieraus in eine Austrittskammer des Gases gedrückt. Das im Glykol gelöste DMT kann somit in die PET-Synthese zurückgeführt werden. Eine zusätzliche Gaskühlung wird in diesem Verfahren nicht erwähnt.

30

Nachteilig erweist sich der Mitriß von DMT-Glykol Lösungen, die meist einen nachgeschalteten Abscheidebehälter erfordern.

35

Die Wäsche von DMT beladenen Gasströmen aus der DMT-Synthese in einem Gegenstromapparat mit Methanol wird in CS 134835 beschrieben. Das DMT kann nach einer Fest-Flüssig-Trennung in den Prozess zurückgeführt werden. Durch die Leichtflüchtigkeit des Methanols ist ein zweiter Trennapparat notwendig, in dem durch eine Gaswäsche mit Wasser das Methanol aus dem Reingasstrom abgetrennt wird. Die vorliegenden Temperaturen werden nicht näher beschrieben. Eine DMT-Wäsche mit Methanol wird ebenfalls in der EP-A 0741124 beansprucht.

40

Zur Rückgewinnung des DMT aus Gasströmen können zudem Xylol (DE-A 2105017) sowie flüssiges DMT (US 3227743) eingesetzt werden.

- Ein Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Abkühlung von Gasströmen aus der PET-Synthese in einer zweistufigen Gegenstromwäsche mit Ethylenglykol wird in
- 5 US 6312503 beschrieben. Der heiße Gasstrom (175°C) aus einem Polymerisationsreaktor zur PET-Herstellung enthält nicht näher spezifizierte Nebenprodukte sowie nicht umgesetzte Edukte, insbesondere Ethylenglykol, Acetaldehyd und Wasser.
- 10 Es wird dazu eine zweistufige Wäsche beansprucht, bei der im unteren Apparateabschnitt das Gas mit Abkühlraten kleiner 5,4°C/ft<sup>2</sup> (bezogen auf die Oberfläche der Einbauten) durch den direkten Kontakt mit einer Flüssigkeit abgekühlt wird. Mit der gleichen Flüssigkeit werden im oberen Apparateabschnitt dagegen bei geringeren Temperaturen die Fremdstoffe aus dem Inertgasstrom ausgewaschen.
- 15 Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass nur eine Kühlung des Gasstromes erfolgt und im Apparat eine Nebelbildung auftritt wegen der sehr hohen Abkühlrate und da das untere Segment zum Quenchen ( $\hat{=}$  Abkühlen) eingesetzt wird.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Kühlung und Reinigung von einem Dialkylester A) einer aromatischen Dicarbonsäure enthaltenden Gasstromes zur Verfügung zu stellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung B) behandelt.
- 25

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen:

- 30 Überraschenderweise führt die erfindungsgemäße Verfahrensweise
- ökologisch und bezüglich Investitionskosten zu einer besseren Bilanz. Weiterhin wird
- 35
- der Verlust der aromatischen Dialkylester minimiert,
  - der Gasstrom möglichst effizient gereinigt (Gehalt an Ester so gering wie möglich),

## 4

- der Ausgangsstoff Ester wieder in die Synthese zurückgeführt, d.h. die Raum-Zeit-Ausbeute ist erhöht,
- die Desublimation in der Vorrichtung wird verhindert und der Trägergasstrom gleichzeitig ohne Nebelbildung abgekühlt,
- Die Diole weisen zudem eine hohe Löslichkeit für die Ester auf, so dass kein Feststoffausfall eintritt und ein Kreislaufbetrieb des Lösungsmittels ermöglicht wird.

10

Unter den Dialkylestern A) werden solche Verbindungen verstanden, welche aus einer aromatischen Dicarbonsäure mit aliphatischen Esterresten aufgebaut sind.

15

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

20

Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

25

Als ganz besonders bevorzugte Dicarbonsäure sei Terephthalsäure genannt.

30

Bevorzugte Alkylreste weisen 1 bis 4 C-Atome, insbesondere 1 bis 2 C-Atome auf. Bevorzugte Dialkylester sind solche, die sich von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen ableiten, wobei die Dimethylester bevorzugt sind.

Insbesondere bevorzugt ist Dimethylterephthalat (DMT).

35

Als aliphatische Dihydroxyverbindung B) setzt man vorzugsweise Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen, wobei 1,4-Butandiol besonders bevorzugt ist.

40

Nachstehend sei das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel der Reinigung und Kühlung eines DMT-haltigen Gasstromes erläutert. Es sei jedoch betont, dass es für

die Reinigung und Kühlung von Gasströmen verwendet werden kann, welche andere Dialkylester von aromatischen Dicarbonsäuren enthalten.

- 5 Bei der Tanklagerung wird DMT im allgemeinen in geschmolzenen Zustand bei Temperaturen von 140 bis 286°C, vorzugsweise 165 bis 170°C gehalten und mit trockenem Gasstrom, vorzugsweise Inertgasstrom, insbesondere Stickstoffstrom überlagert.

- 10 Durch vorzugsweise kontinuierliche Verdrängung des Inertgasstromes (wegen Tankbefüllung) entsteht ein DMT-beladener Gasstrom. Ein solcher Gasstrom entsteht auch als sog. Abgasstrom nach der Vor- bzw. Nachkondensation der Polyester, welcher in entsprechenderweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt und gekühlt werden kann.

- 15 Hierzu wird der DMT-haltige Gasstrom in einer 1. Stufe mit den vorstehenden Dihydroxyverbindungen B) oberhalb des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt.

Für DMT beträgt der Schmelzpunkt 140°C, die Temperaturen des Gasstromes betragen in der Regel von 140 bis 286°C, vorzugsweise von 150 bis 170°C.

- 20 Als Vorrichtungen sind allgemein solche geeignet, welche sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom den Gasstrom in Kontakt bringen können. Das sind insbesondere Rieselapparate, Füllkörper, Packungskolonnen, Apparate mit disperser flüssiger und kontinuierlicher Gasphase/Sprühapparate, Apparate mit Gas und kontinuierlicher Flüssigphase wie Blasensäulen oder Bodenkolonnen.

- 25 Zur Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Phasen ist der entsprechende Apparat mit Einbauten wie Böden, Füllkörper, strukturierten Packungen sowie andere, dem Stand der Technik entsprechenden trennwirksamen Kolonneneinbauten ausgestattet. Der Apparat kann auch einbautenlos mit einer Verdüsung der Flüssigkeit ausgeführt werden. Die Komponente B) wird über herkömmliche Verteileinrichtungen oder  
30 Düsen in den Gasstrom eingebracht.

- Der Gas-Volumenstrom bei der Tanklagerung beträgt üblicherweise von 5 bis 75 m<sup>3</sup>/h, vorzugsweise von 25 bis 50 m<sup>3</sup>/h.

- 35 Der Anteil des DMT im Gasstrom ist durch den jeweiligen Sättigungsdampfdruck im entsprechenden Inertgasstrom begrenzt. Dieser beträgt in N<sub>2</sub> maximal 23 Gew.-%, die Reinigung ist effektiv möglich bis zu einer Konzentration von 0,0001 Gew.-ppm DMT im N<sub>2</sub>-Strom. Üblicherweise beträgt die Konzentration des DMT von 0,001 bis  
40 16 Gew.-ppm, im N<sub>2</sub>-Strom.

Komponente B) wird gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens gleichzeitig oder anschließend z.B. über Verteilungsvorrichtungen z.B. Düsen oder bei Gegenstromfahrweise vorzugsweise am Ende der 1. Stufe zugegeben.

5

Die Temperatur in der 1. Stufe der Komponente B) wird durch den Schmelzpunkt der Komponente A) begrenzt. Für DMT beträgt dieser mindestens 140°C, vorzugsweise mindestens 160°C.

- 10 Der obere Wert der Temperatur wird durch den Siedepunkt des jeweils eingesetzten Diols begrenzt. Für 1,4-Butandiol liegt die Temperatur der Reinigungsstufe vorzugsweise unterhalb 237°C, bevorzugt unterhalb 227°C. Für den Fall, dass Ethylenglykol als Waschmittel eingesetzt wird, beträgt die Temperatur unterhalb 198°C, vorzugsweise 190°C, bei Propandiol sind Temperaturen von unterhalb 213°C, vorzugsweise
- 15 200°C empfehlenswert.

- Zur Verfahrensausführung können sowohl z.B. reines 1,4-Butandiol als auch mit DMT beladenes 1,4-Butandiol eingesetzt werden. Das 1,4-Butandiol kann sowohl im einfachen Durchgang sowie in Kreislaufbetrieb mit Rezirkulation mit dem Gas in Kontakt
- 20 gebracht werden. Gas- und Flüssigphase können an jeder, dem oben beschriebenen Prinzip entsprechende Stelle im Apparat aufgegeben werden. Das Verfahrensprinzip kann gleichzeitig auf eine 3- und mehrstufige Betriebsweise ausgedehnt werden.

- Der Druck in der 1. Stufe beträgt in der Regel von 1013 mbar (Umgebungsdruck, Normaldruck) bis 1113 mbar, vorzugsweise von 1013 bis 1083 mbar (für die Tanklagerung).
- 25

- In der 1. Stufe wird erfindungsgemäß durch die Behandlung DMT aus der Gasphase in das flüssige Waschmittel (Dihydroxyverbindung) überführt.
- 30

Bei Austritt aus der 1. Stufe enthält der Gasstrom 0,01 bis 1000 Gew.-ppm DMT, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-ppm DMT.

- Der Flüssigkeitsstrom der Dihydroxyverbindung B) enthält bei Austritt aus der 1. Stufe 0,01 Gew.-ppm bis 59 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-ppm bis 10 Gew.-% DMT.
- 35

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer 2. Stufe der Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) gekühlt, wobei es wesentlich ist, dass in dieser Stufe oberhalb des Schmelzpunktes der Komponente B) gearbeitet wird. Die Temperatur beträgt entsprechend für 1,4-Butandiol größer 19°C, vorzugsweise von 20 bis 80°C
- 40



und insbesondere von 50 bis 70°C, bei Ethylenglykol und Propandiol betragen die Schmelzpunkte -10°C bzw. -32°C, so dass eine Arbeitsweise bei den o.g. Temperaturbereichen ebenso empfohlen wird.

- 5 Die hierfür geeigneten Vorrichtungen bzw. deren Einbauten entsprechen den Ausführungen bei Stufe 1.

Dies gilt auch für den Druck.

- 10 Die Temperaturparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens sind so gestaltet, dass der tatsächliche DMT-Partialdruck (Gehalt in der Gasphase) den Sublimationsdampfdruck nicht überschreitet.

- Bei Austritt aus der zweiten Zone (welche auch in mehrere Zonen aufteilbar sein kann) weist der Gasstrom einen DMT-Gehalt von 0,001 bis 16 Gew.-ppm, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-ppm auf.
- 15

Im folgenden sei eine besonders bevorzugte Ausführungsform (s. Abbildung) des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert:

20

- In einem Tanklager (1) wird DMT in geschmolzenem Zustand gehalten und zur Vermeidung von Oxidation und Wasserkontakt mit trockenem Inertgas (2) (z.B. Stickstoff) überlagert. Durch kontinuierliche Verdrängung des Inertgases (z.B. bei Tankbefüllung) wird ein DMT-beladener Gasstrom (3) über eine beheizte Gasleitung sowie einen be-
- 25 heizten Gaseinlass (4) auf eine Absorptionskolonne (5) gegeben. Im unteren Kolonnenabschnitt (6) der mit trennwirksamen Einbauten gefüllt ist, wird dem Gasstrom über eine Verteileinrichtung (7) flüssiges 1,4-Butandiol mit einer Temperatur von  $140^{\circ}\text{C} < T < 227^{\circ}\text{C}$  entgegengeführt. Hierdurch wird DMT aus der Gasphase in das flüssige Waschmittel überführt. Der Flüssigkeitsstrom (8) wird über einen Wärmetau-
- 30 scher (9) auf die Zulauftemperatur vorgeheizt. Der Strom kann sowohl dem Sumpfaus-  
trag der Kolonne (10) als Teilstrom (11) unter Zumischung von reinem 1,4-Butandiol (12) entnommen werden oder als reines 1,4-Butandiol (12) zugeführt werden.

- Der an DMT abgereicherte Gasstrom wird einem zweiten Kolonnenabschnitt (13) zuge-
- 35 führt, der mit trennwirksamen Einbauten gefüllt ist, und dort durch direkten Kontakt mit einem zweiten Waschmittelstrom (14) bei einer Temperatur von  $30^{\circ}\text{C} < T < 140^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird. Der Waschmittelstrom wird über eine Verteileinrichtung (15) in die Kolonne gegeben und über einen Wärmetauscher (16) temperiert. Als Waschmittelstrom kann reines 1,4-Butandiol (12) sowie ein Rückfuhrstrom (17) aus dem Sumpfaus-  
trag

(10) der Absorptionskolonne verwendet werden. Der gereinigte Trägergasstrom (18) verlässt den Apparat über Kopf.

- 5 Durch die oben beschriebene Prozessführung wird die Desublimation von DMT im Apparat verhindert und der Gasstrom gleichzeitig ohne Nebelbildung abgekühlt. Ein sublimatfreier Gasstrom wird abgegeben. Bei einer Ausführung in zwei getrennten Apparaten, ermöglicht die apparative Integration von DMT-Abtrennung und Gaskühlung in einer Absorptionskolonne günstigere Betriebs- und Investitionskosten.
- 10 Durch die Gaswäsche mit 1,4-Butandiol wird der Wertstoff DMT in einem prozesseigenen Lösungsmittel in das PBT-Verfahren zurückgeführt und die Gesamtausbeute bezogen auf DMT verbessert. Die Rückführung des DMT kann ohne zusätzliche Aufarbeitungsschritte direkt in den Veresterungsreaktor erfolgen, in dem DMT mit 1,4-Butandiol katalytisch verestert wird.
- 15 Im Vergleich zu den bereits bekannten Absorptionsverfahren mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Methanol), wird durch die zweistufige Gaswäsche mit hochsiedendem 1,4-Butandiol der Lösungsmittelverlust über den Gasaustrag des Wäschers reduziert. 1,4-Butandiol weist zudem eine hohe Löslichkeit für DMT auf, so dass aus der
- 20 Flüssigphase kein Feststoffausfall auftritt. Ein Kreislaufbetrieb des Lösungsmittels ist daher möglich. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist daher beim anschließenden Polykondensationsverfahren zur Herstellung von Polyestern, insbesondere Polybutylenterephthalat (PBT), PET oder PTT signifikant erhöht.
- 25 Beispiel
- DMT wurde in einem Tanklager bei einer Temperatur von 170°C gelagert. Die Gasatmosphäre enthielt 11,5 Gew.-% DMT und 88,5 Gew.-% Stickstoff. Bei der Tankbefüllung wurde ein Gasstrom von 44 kg/h abgegeben. Der Gasstrom wurde auf einen
- 30 zweistufigen Wäscher mit einem Durchmesser von 200 mm gegeben und dort im unteren Apparateabschnitt mit 370 kg/h reinem 1,4-Butandiol mit einer Temperatur von 150°C im Gegenstrom über trennwirksame Einbauten gewaschen. Im oberen Apparateabschnitt wurde das Gas durch die Gegenstromführung mit 125 kg/h reinem 1,4-Butandiol, das eine Zulauftemperatur von 60°C besitzt, über trennwirksame Einbauten
- 35 abgekühlt. Der auf 60,2°C abgekühlte Reingasstrom wurde mit einem Gehalt von kleiner 0,1 Gew.-% Butandiol und kleiner 0,3 Gew.-ppm DMT abgegeben.

DMT Bilanz : 99,998 % DMT Rückgewinnung

Im dargestellten Anwendungsbeispiel haben Gas- und Flüssigkeit beim Übergang vom unteren (heißes BD als Waschmittel) in den oberen Apparateabschnitt (kaltes BD) folgende typische Zusammensetzungen:

Phase		
Gas	DMT	36 Gew.-ppm
	1,4-BD	7,3 Gew.-%
	N <sub>2</sub>	92,7 Gew.-%
Flüssigkeit	DMT	12 Gew.-ppm
	1,4-BD	99,99 Gew.-%
	N <sub>2</sub>	48 Gew.-%

5

Im dargestellten Anwendungsbeispiel hat die Gasphase beim Austritt aus dem Apparat folgende typische Zusammensetzung:

Phase	typischer Wert	
Gas	DMT	0,3 Gew.-ppm
	1,4-BD	0,1 Gew.-%
	N <sub>2</sub>	99,9 Gew.-%

#### 10 Vergleichsbeispiele

Es wurden einstufige Wäschen des Gasstromes (gemäß Beispiel 1) mit 1,4-Butandiol durchgeführt:

- 15 a) bei T = 150°C  
b) bei T = 50°C

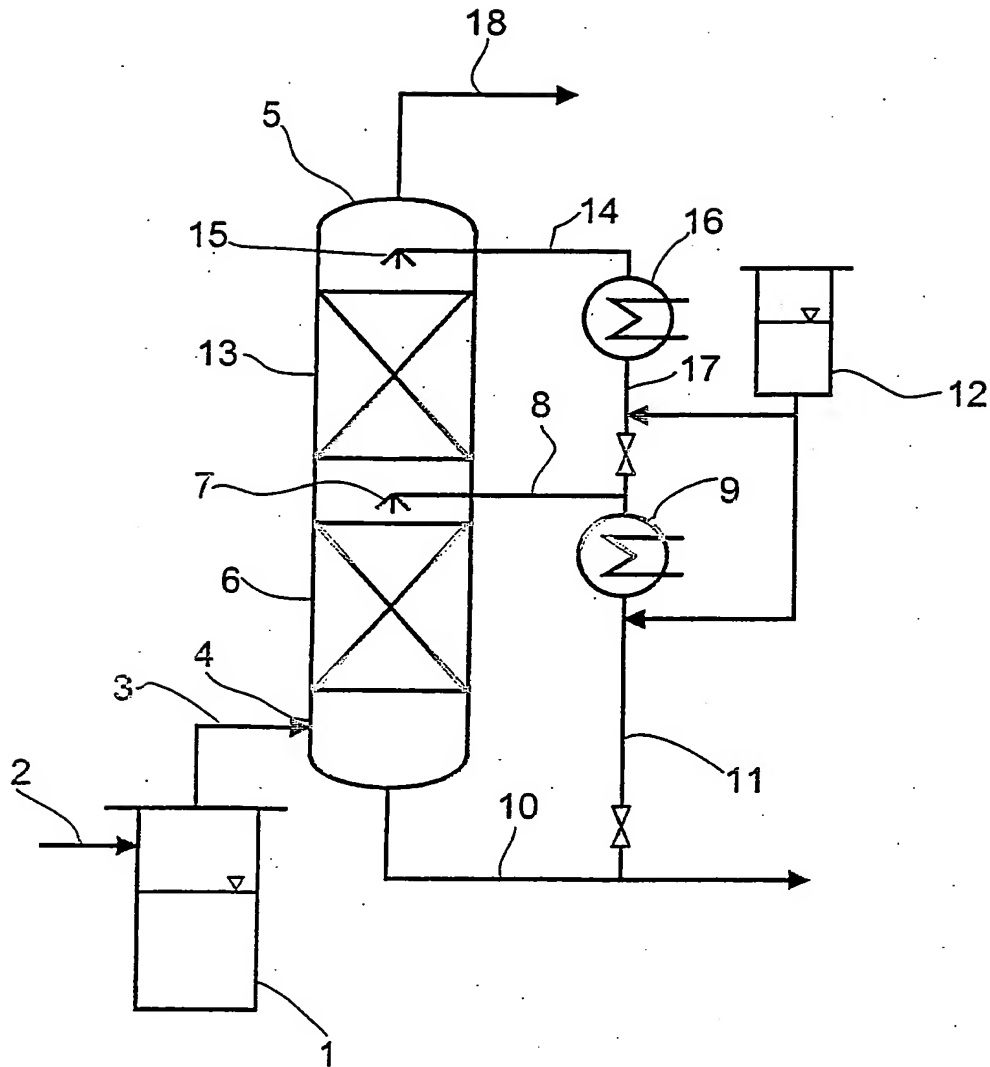
Die Wäschen zeigen, dass im Fall a) (Wäsche mit 150°C BD) zwar eine angemessene Abminderung von DMT aus der Gasphase erfolgt, der Gasstrom jedoch nicht wesentlich abgekühlt wird. Gleichzeitig wird in diesem Fall eine erhöhte Menge des als  
20 Waschmittel eingesetzten 1,4-Butandiols (7,3 kg/h entsprechend 16 Gew.-% BD) über den Kopfabzug der Kolonne abgegeben und geht damit dem Prozess verloren.

Im Fall b) (Wäsche mit 50°C BD) erfolgte hingegen eine deutliche Abkühlung des Gas-  
25 stroms, jedoch wurde der Gasstrom in der Kolonne stark mit DMT übersättigt, so dass eine Bildung von Sublimationsaerosolen im Apparat auftrat, welche eine regelmäßige Reinigung der Kolonnen erforderlich machten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters A) einer aromatischen Dicarbonsäure enthaltenden Gasstromes, dadurch gekennzeichnet, dass man in  
5 einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung B) behandelt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dialkylester A) Ester der Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder deren Mischungen einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man  
15 Dialkylester A) einsetzt, welche Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gasstrom einen beladenen Inertgasstrom reinigt und kühlt.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dihydroxyverbindung B) Dirole mit 2 bis 6 C-Atomen einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als  
25 Dihydroxyverbindung B) 1,4-Butandiol einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als  
Dialkylester A) Dimethylterephthalat einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der  
30 ersten Stufe die Dihydroxyverbindung B) eine Temperatur oberhalb von 140°C aufweist und in der zweiten Stufe eine Temperatur von 20 bis 80°C aufweist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der  
35 Gasstrom nach Reinigung und Kühlung weniger als 20 Gew.-ppm des aromatischen Dialkylesters A) enthält.

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/003691

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/03 C07C69/82 C07C67/54 C08G63/181 C08G63/183  
C08G63/189 B01D47/12 B01D47/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 160 829 B (NII PLASTICESKICH MASS N PROIZ) 11 April 1984 (1984-04-11) cited in the application abstract; claim 1; example 1	1-3,5-7
X	EP 0 741 124 A (EASTMAN KODAK CO) 6 November 1996 (1996-11-06) cited in the application column 2, line 1 - line 10; claims 1,2 column 2, line 51 - line 54 column 3, line 34 - line 51 column 4, line 4 - line 24; figure 1	1-3,5,7
X	DD 145 540 A (THIELE ULRICH; JANZEN GUENTER; KUEHNPAST WOLFGANG) 17 December 1980 (1980-12-17) cited in the application	1-5,7,8
Y	the whole document	1-9
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2004

Date of mailing of the international search report

14/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: International Application No  
PCT/EP2004/003691

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 160829	B	11-04-1984	DD 160829 A3	11-04-1984
EP 0741124	A	06-11-1996	US 5578173 A	26-11-1996
			DE 69605475 D1	13-01-2000
			DE 69605475 T2	06-07-2000
			EP 0741124 A2	06-11-1996
			JP 8283185 A	29-10-1996
DD 145540	A	17-12-1980	DD 145540 A1	17-12-1980
US 6312503	B1	06-11-2001	NONE	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/003691
---

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 312 503 B1 (BARTELS JOERG ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) cited in the application column 1, line 14 - line 22; claims 1-8 column 5, line 66 - column 6, line 4 column 8, line 7 - line 29; example 1 -----	1-9



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003691

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/03 C07C69/82 C07C67/54 C08G63/181 C08G63/183  
C08G63/189 B01D47/12 B01D47/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 160 829 B (NII PLASTICESKICH MASS N PROIZ) 11. April 1984 (1984-04-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiel 1	1-3,5-7
X	EP 0 741 124 A (EASTMAN KODAK CO) 6. November 1996 (1996-11-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 10; Ansprüche 1,2 Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 54 Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 51 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 24; Abbildung 1 ----- -/--	1-3,5,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Feldmann, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II ionales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003691

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 145 540 A (THIELE ULRICH; JANZEN GUENTER; KUEHNPAST WOLFGANG) 17. Dezember 1980 (1980-12-17) in der Anmeldung erwähnt	1-5,7,8
Y	das ganze Dokument	1-9
Y	----- US 6 312 503 B1 (BARTELS JOERG ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 22; Ansprüche 1-8 Spalte 5, Zeile 66 - Spalte 6, Zeile 4 Spalte 8, Zeile 7 - Zeile 29; Beispiel 1 -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003691

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 160829	B	11-04-1984	DD	160829 A3	11-04-1984
EP 0741124	A	06-11-1996	US	5578173 A	26-11-1996
			DE	69605475 D1	13-01-2000
			DE	69605475 T2	06-07-2000
			EP	0741124 A2	06-11-1996
			JP	8283185 A	29-10-1996
DD 145540	A	17-12-1980	DD	145540 A1	17-12-1980
US 6312503	B1	06-11-2001	KEINE		